Münster 1935 No 59 Phil DiSS

Chemie

Untersuchungen über das System Mangan-Kohlenstoff und über die Kohlung von Manganlegierungen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster.

Vorgelegt von
Otto Ruëtz
aus Frankfurt a. M.

Buch- und Steindruckerei Max Kramer, Münster i W., Aegidiistr. 23.

Tage der mündlichen Prüfung: 20. und 25. März 1936.

Dekan: Herr Prof. Dr. Trier.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet!

Untersuchungen über das System Mangan-Kohlenstoff und über die Kohlung von Manganlegierungen.

Einleitung.

Über das System Mangan-Kohlenstoff liegt bereits eine größere Anzahl von Arbeiten vor. Diese gehen zurück bis auf das Jahr 1839 und widersprechen sich in manchen Punkten. Die Widersprüche beziehen sich sowohl auf die im System Mangan-Kohlenstoff auftretenden Verbindungen, wie auch auf das Zustandsdiagramm. In der vorliegenden Arbeit ist versucht worden, auf Grund von Messungen des heterogenen Gleichgewichtes Mangan-Kohlenstoff-Wasserstoff bei 700°, 800° und 900° C zur Klärung dieser Fragen beizutragen und vor allem die Angaben von Hilpert und Paunescu [1]) nachzuprüfen. Diese geben an, daß mit steigender Temperatur die Kohlenstoffaufnahme des Mangans erheblich ansteigt.

Zugleich sollen diese Versuche über die Kohlung des reinen Mangans als Vergleiche für den Kohlungsverlauf der Manganlegierungen dienen, diese aber eine Vorstellung von der Beeinflussung des Kohlenstoffpotentials durch Zusätze geben.

Außer der Kohlung des reinen Mangans ist die Kohlung von Mangan-Eisengemischen im Verhältnis 1 : 1 durchgeführt worden, um festzustellen, welchen Einfluß die Anwesenheit von Mangan auf den Kohlungsverlauf beim reinen Eisen ausübt und umgekehrt. Weiterhin ist untersucht worden die Änderung der Zementierbarkeit des Mangans durch ein Metall, das bei diesen Temperaturen selbst kein Karbid bildet, das Kupfer, das aber mit Mangan Mischkristalle bildet.

I. Das reine System Mangan-Kohlenstoff.

Ältere Arbeiten.

Die erste Arbeit über Mangan-Karbide stammt aus dem Jahre 1839 von Brown [2]). Er gibt die Karbide MnC und MnC_2 an, die er durch thermische Zersetzung von Mangancyanid bezw. Mangan-

rhodanid erhalten haben will. Troost und Hautefeuille [3]) beschreiben 1875 zum ersten Mal das Karbid Mn_3C, das später auch von vielen andern Forschern [4]) erwähnt wird. Gautier und Hallopeau [5]) finden 1889 bei der Behandlung von Mangan mit Schwefelkohlenstoff bei etwa 1400° MnC_2, das Durand [6]) 1923 durch Fällung von $MnCl_2$ in Lösung mit festem CaC_2 erhalten hat. Moissan [7]) findet Mn_3C und Produkte mit höherem Kohlenstoffgehalt bis zu 14,59 % C. Stadeler [8]) stellt 1908 ein Zustandsdiagramm auf, das von Ruff [9]) und Mitarbeitern für höhere Temperaturen erweitert wird.

Die Bildungswärme des Mn_3C wird gemessen von Le Chatelier [10]), Pavloff [11]), Ruff [12]) und Roth [13]). Wedekind [14]) beschreibt 1906/7 den Magnetismus des Mn_3C. Hilpert und Paunescu [1]) kohlen 1913 Manganmetall bei 600°, 700°, 800° und 900° C mit 100 % bezw. 50 % Methan. Sie finden kein definiertes Karbid, jedoch Kohlungsprodukte mit Kohlenstoffgehalten bis 28 % Kohlenstoff. Sie nehmen isotherme Kohlungskurven auf, in denen der Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen ist. Kiyosi Kido [15]) teilt 1921 eine modifizierte Form des Stadelerschen Diagrammes mit. Fischer und Bangert [16]) 1929 schließen aus Hydrolyseversuchen an gekohltem Mangan auf eine Verbindung $(Mn_5C_2)x$. Westgren [17]) findet auf Grund von Röntgenmessungen die Karbide $Mn_{23}C_6$ und Mn_3C und Einar Ohman [18]) Mn_4C und Mn_7C_3.

Ob alle diese angegebenen Karbide existieren, scheint unsicher. Der Grund, weshalb eine solche große Zahl von Verbindungen angegeben worden ist, scheint darin zu liegen, daß das Mangan-Kohlenstoff-Diagramm bei tieferen Temperaturen durchaus noch nicht geklärt ist. Auch das Diagramm von Kido [15]) scheint die wahren Verhältnisse noch nicht richtig wiederzugeben, wie aus den von mir durchgeführten Untersuchungen hervorgeht. Mit dem Stadelerschen Diagramm [8]) stimmen meine Ergebnisse ebenfalls nicht vollkommen überein.

Arbeitsweise, Apparatur, Herstellung der Bodenkörper.

Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen wurden in gleicher Weise durchgeführt, wie dies bei Schenck [19]) und Mitarbeitern ausführlich beschrieben worden ist; d. h. Methode, Ap-

paratur, Arbeitsweise waren die gleichen, wie in den genannten Arbeiten angegeben. Besonders wichtig war naturgemäß die Herstellung sehr reinen Mangans. Ausgangsprodukt war Merck'sches — nach dem Verfahren von Goldschmidt hergestelltes Mangan. Dieses wurde durch Destillation (Sublimation) bei 1300° bis 1400° C im Hochvakuum gewonnen, wie dies bei Schenck und Kortengräber [20]) näher beschrieben worden ist. Nach der Angabe von M. Gayler [21]) enthält ein so destilliertes Mangan weniger als 0,01 % Verunreinigungen. Eine zu überwindende Schwierigkeit zur Darstellung eines reinen Manganpräparates liegt darin, daß — wenn man nicht bestimmte Vorsichtsmaßnahmen anwendet — in den meisten Fällen pyrophores Mangan entsteht. Das nichtpyrophore Mangan läßt sich nur dadurch erhalten, daß man das Wasser der Nickelkühlschlange, an die das Mangan destilliert wird, möglichst heiß werden läßt. So entstehen nichtpyrophore, kompakte Manganstücke, die sich — falls sie anlaufen, also oberflächlich oxydieren, durch Schmirgeln recht gut reinigen lassen. Diese Stücke wurden für die Kohlung des reinen Mangans unzerkleinert in die Versuchsapparatur eingebaut. Für die Untersuchung der Mangan-Eisen- und Mangan-Kupferlegierungen wurde das spröde Mangan fein gepulvert und mit frisch reduziertem Eisen- bezw. Kupferpulver möglichst schnell gut verrieben. Die Eisen- und Kupferpräparate wurden aus Merck'schen Präparaten pro analysi hergestellt und zwar durch Reduktion von Fe_2O_3 und CuO mit Wasserstoff bei möglichst tiefer Temperatur.

Versuchsergebnisse.

Mangan-Kohlenstoff; Temperatur 700° C.

Es wurde das Gleichgewicht $CH_4 : H_2$ in Abhängigkeit von der Kohlenstoffaufnahme des Bodenkörpers bestimmt. Als erste Versuchstemperatur zur Kohlung reinen Mangans wurde die Temperatur von 700° gewählt. Die Versuchsergebnisse zeigt Figur 1 *). In dieser Abbildung sind zwei Kurventeile zu unterscheiden: Und zwar das Kurvenstück unterhalb der Kohlenstofflinie und das oberhalb der Kohlenstofflinie, der Horizontalen des rein thermischen Methanzerfalls. Das erste Kurvenstück stellt ein Lösungsgebiet dar, das bis 6,8 % C. reicht. Hier bei 6,8 % C ist die stabile Kohlenstoffaufnahme des Mangans für 700° C beendet. Jetzt (zweiter Kurventeil) wird die Kohlenstoffkurve überschritten, und es treten Punkte mit wechselnden Methanwerten auf. Das deutet darauf hin, daß instabile Karbide existieren, deren Gleichgewichtslage sich jedoch infolge zu großer Zerfallsgeschwindigkeit nicht sicher einstellt. Wenn auch die Kurve in dem als Lösungsgebiet beschriebenen Teil sehr eindeutig eine Lösung darstellt, so sei doch darauf hingewiesen, daß man dieses Stück auch als aus einer Horizontalen bis 3 % C und einem anschließenden Kurvenstück bestehend auffassen könnte. Die Analyse läßt aber eine Entscheidung nicht zu. Auf die Beziehungen der 700°-Isothermen zu dem Mangan-Kohlenstoff-Diagramm soll im Zusammenhang mit der 800°- und 900°-Isothermen weiter unten eingegangen werden. Die im Kurvenverlauf bis zur Kohlenstofflinie auftretende Phase ist eine Lösung von Mn_3C in α-Mangan. Welche Phasen nach dem Überschreiten der Kohlenstoffkurve auftreten, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Jedenfalls ist die eine

*) Das Zahlenmaterial, das den Diagrammen zugrunde liegt, konnte wegen seines Umfanges hier nicht mitgeteilt werden. Es kann jederzeit bei mir und demnächst auch in der Zeitschrift für anorg. u. allg. Chemie eingesehen werden.

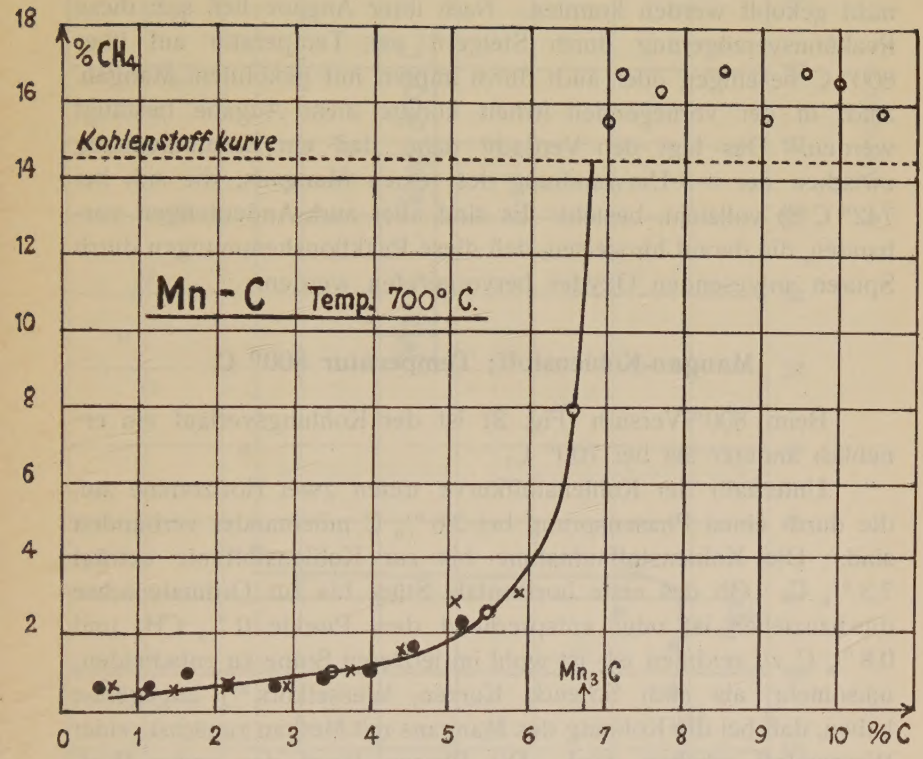

Fig. 1

○ Versuch a
● Versuch b
× Versuch c

der beiden vorliegenden Phasen Mn_3C, die zweite ein höheres Karbid des Mangans.

Auf eine Unregelmäßigkeit im Reaktionsverlauf sei hier hingewiesen. Schon Hilpert und Paunescu [1]) beobachteten, daß einzelne Manganproben bei manchen Temperaturen durch Methan nicht gekohlt werden konnten. Nach ihrer Angabe ließ sich diese Reaktionsverzögerung durch Steigern der Temperatur auf über 800° C beseitigen oder auch durch Impfen mit gekohltem Mangan. Auch in der vorliegenden Arbeit konnte diese Angabe bestätigt werden. Das legt den Verdacht nahe, daß ein Zusammenhang zwischen der α-β-Umwandlung des reinen Mangans, die sich bei 742° C [22]) vollzieht, besteht. Es sind aber auch Andeutungen vorhanden, die darauf hinweisen, daß diese Reaktionshemmungen durch Spuren anwesenden Oxydes hervorgerufen werden.

Mangan-Kohlenstoff; Temperatur 800° C.

Beim 800°-Versuch (Fig. 2) ist der Kohlungsverlauf ein erheblich anderer als bei 700° C.

Unterhalb der Kohlenstoffkurve treten zwei Horizontale auf, die durch einen Phasensprung bei 3,6 % C miteinander verbunden sind. Die Kohlenstoffaufnahme bis zur Kohlenstofflinie beträgt 7,3 % C. Ob das erste horizontale Stück bis zur Ordinatenachse durchzuziehen ist oder entsprechend dem Punkte 0 % CH_4 und 0,8 % C zu zeichnen ist, ist wohl im letzteren Sinne zu entscheiden; umsomehr, als auch Schenck, Kurzen, Wesselkock [23]) angegeben haben, daß bei der Kohlung des Mangans mit Methan zunächst reiner Wasserstoff erhalten wird. Die Phasen längs der ersten Horizontalen, wenn man das Stück von 0 % bis 0,8 % C außer Betracht läßt, sind β-Mangan und Mn_3C in Mn. Es ist hier β-Mangan an der Kohlung beteiligt, weil die Umwandlung des α-Mangans in β-Mangan — wie schon erwähnt — bei 742° C stattfindet. Bei 3,6 % C findet ein Phasensprung statt, d. h. es verschwindet das β-Mangan und Mn_3C tritt von nun an als selbständige zweite Phase auf neben Mn_3C in β-Mangan. Diese Horizontale ist wohl so lange anzunehmen, bis der Kohlenstoffgehalt des Mn_3C mit 6,79 % C

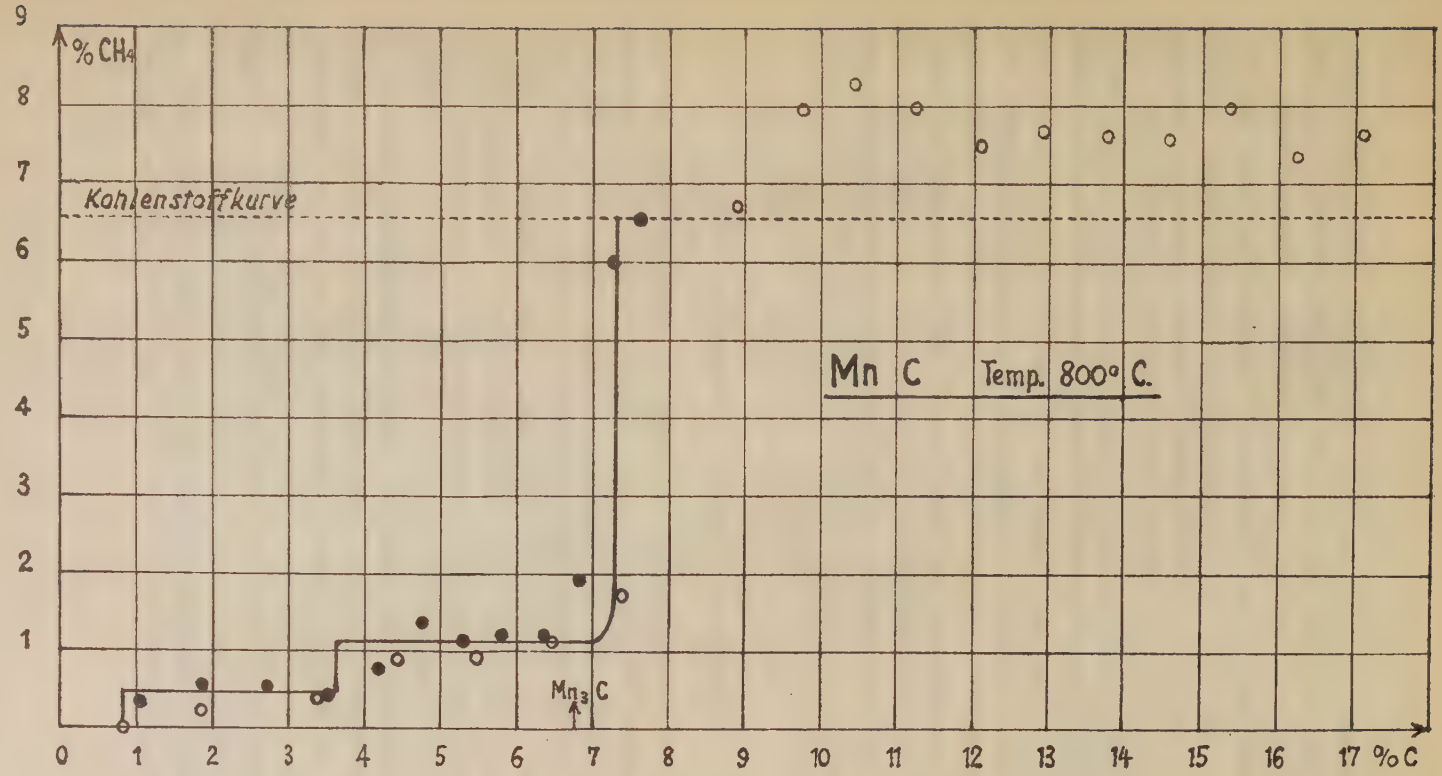

Fig. 2

o Versuch a ● Versuch b

erreicht ist. Da noch weiterhin Kohlenstoff stabil aufgenommen wird, muß man die drei noch jetzt folgenden Punkte als zu einer Lösung von C in Mn_3C gehörig ansehen. Bemerkenswert ist, daß über Mn_3C hinaus Kohlenstoff aufgenommen wird, was bei 700° C unterhalb der Kohlenstoffkurve nicht beobachtet werden konnte. Bereits Ruff und Bormann [24]) weisen darauf hin, daß eine Löslichkeit von Kohlenstoff in Mn_3C-Schmelzen besteht (0,35 % C bei 1525° C) und das aus der Tatsache, daß sich die abgeschreckten Schmelzen ohne Rückstand in Säuren lösen und diese Löslichkeit auch bei tiefen Temperaturen anzunehmen ist. Auch sie vermuten ein kohlenstoffreicheres Karbid, was bei unseren Versuchen bei 700° und 800° C aus dem Kurvenverlauf oberhalb der Kohlenstoffkurve zu entnehmen ist. Der abnorm hohe Kohlenstoffgehalt unterhalb der Kohlenstoffkurve ist jedoch nur als Löslichkeit des elementaren Kohlenstoffs in Mn_3C zu deuten. Auf das allererste Kurvenstück unterhalb 0,8 % C soll bei der Besprechung des Mangan-Kohlenstoff-Diagrammes eingegangen werden.

Mangan-Kohlenstoff; Temperatur 900° C.

Der Kohlungsverlauf bei 900° C zeigt abermals ein abweichendes Bild (Figur 3). Er erinnert in seinem Verlauf an den Kurvenverlauf des 700°-Versuches mit dem Unterschied, daß über Mn_3C hinaus Kohlenstoff aufgenommen worden ist (7,3 % C). Oberhalb der Kohlenstoffkurve sind keine metastabilen Gleichgewichtseinstellungen mehr beobachtet worden. Die gesamte Kurve stellt ein einphasiges Gebiet dar: Bis 6,8 % C feste Lösung von Mn_3C in β-Mangan; oberhalb 6,8 % C Lösung von C in Mn_3C.

Betrachten wir die drei bisher beschriebenen Versuche im Hinblick auf das Mangan-Kohlenstoff-Diagramm (s. auch Fig 4 und 5).

Das Mangankohlenstoff-Diagramm wurde zuerst von Stadeler [8]) aufgestellt, von Ruff [9]) auf höhere Temperaturen ausgedehnt und von Kido [15]) für niedere Temperaturen erheblich modifiziert. Unsere drei Versuche stellen nun isotherme Schnitte durch das Mangan-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm dar. Der 900°-Versuch stellt ein einphasiges Gebiet bis 7,3 % C dar, der 800°-Versuch ein doppelt-

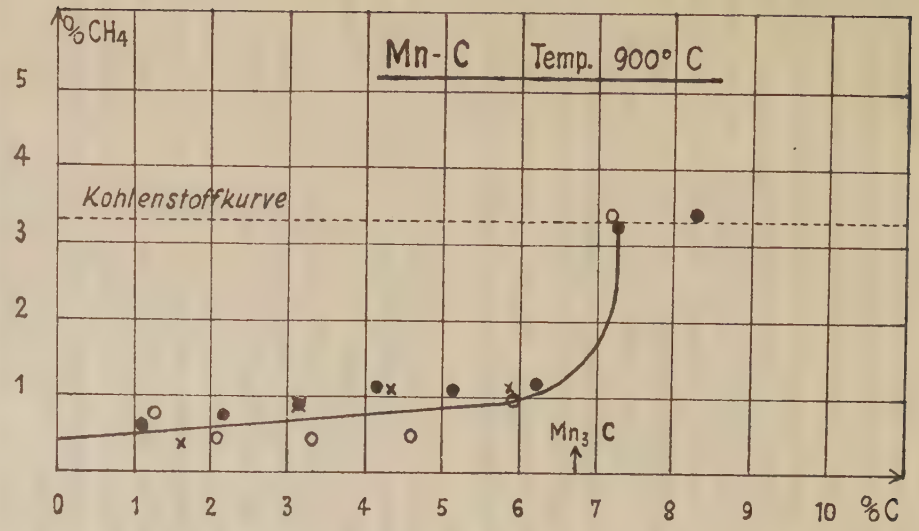

Fig. 3

o Versuch a
● Versuch b
× Versuch c

zweiphasiges Gebiet bis 6,8 % C, wobei eine Phase bei 3,6 % C durch eine andere ersetzt wird; von 6,8 % bis 7,3 % C ist es einphasig. Der 700°-Versuch zeigt ein einphasiges Gebiet bis 6,8 % C. Es steht also der 900°-Versuch im Einklang mit dem Diagramm von Stadeler, der 800°-Versuch teilweise mit dem Diagramm von Kido, teilweise mit dem von Stadeler, der 700°-Versuch in keinem von beiden, wenn man nicht bis 3 % C eine Horizontale annehmen will, was nicht recht angeht. Aus keinem der beiden Diagramme ist bei den fraglichen Temperaturen eine Löslichkeit von C in Mn_3C zu entnehmen. Das Mangan-Kohlenstoff-Diagramm muß schon aus einem anderen Grunde ein anderes Aussehen haben. Durch die mit Sicherheit nachgewiesenen Umwandlungen des reinen Mangans (α-β-γ-Mangan) wird im Diagramm das Auftreten von Linien bedingt, die in den bisherigen Diagrammen fehlen. Unsere Versuchsdaten sind leider nicht ausreichend, um das Diagramm zu klären. Man müßte isotherme Aufbauten bei tieferen und höheren Temperaturen durchführen können, was in diesem Fall experimentell nicht möglich ist. Wünschenswert wäre es, wenn mit den verfeinerten Methoden der Metallographie die bestehenden Unklarheiten beseitigt werden könnten.

Vergleicht man die Versuchsergebnisse mit den Angaben, die Hilpert und Paunescu [1]) gemacht haben, so erkennt man beim Blick auf das Diagramm [1]) nur geringe Übereinstimmung. Sie geben für 700°, 800°, 900° C die Kohlenstoffgehalte 8,7 %, 13,5 %, 15 % C an. (Diese Werte sind aus dem Diagramm genommen). Sie erwähnen ferner, daß das Karbid Mn_3C an keiner Stelle ihrer Versuche in Erscheinung getreten sei. In unseren Versuchen ist die stabile Kohlenstoffaufnahme bei 700° C bei Mn_3C beendet. Auch bei den anderen Versuchsreihen geht die stabile Kohlenstoffaufnahme nicht sehr erheblich über Mn_3C hinaus. Wenn auch die Möglichkeit nicht ganz auszuschließen ist, daß sehr instabile Karbide, die hohen Methangleichgewichtsgehalten entsprechen, existieren können, so sind diese trotz der Hilpertschen Untersuchung nicht gesichert, weil phasentheoretisch neben elementarem Kohlenstoff, den Hilpert immer neben seinen Präparaten vorliegen hatte, ein metastabiles Karbid nicht vorliegen kann, weil es zerfällt. Dieses könnte nur

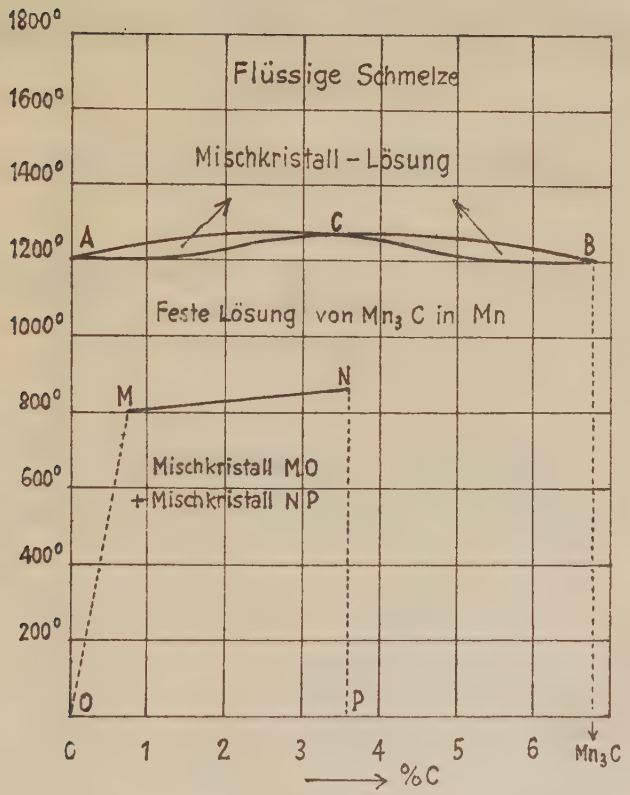

Fig. 4 (Diagramm von Stadeler)

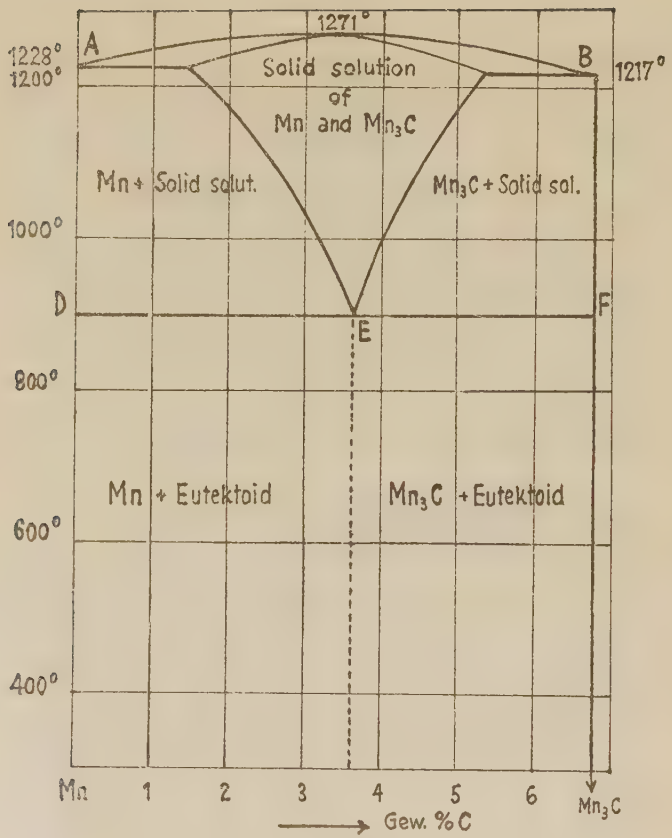

Fig. 5 (Diagramm von Kido)

bis zum Augenblick des Auftretens von freiem Kohlenstoff existiert haben, wenn man den Vorgang der Kohlenstoffabscheidung nicht insgesamt als katalytischen auffassen will. Einen Hinweis auf höhere Kohlungsprodukte geben nur ihre Hydrolyseversuche. Auch unsere Versuche weisen, wie schon erwähnt, durch ihre Methanwerte oberhalb der Kohlenstoffkurve auf ein höheres Karbid hin. Jedoch konnte trotz einer Fortführung der Kohlung bis zu 17,1 % C bei 800° C keine Änderung im Kohlungsverlauf wahrgenommen werden.

II. Das System Mangan-Eisen-Kohlenstoff.

Ältere Arbeiten.

Über den Einfluß des Mangans auf den Kohlungsverlauf des Eisens ist bisher vom rein chemischen Standpunkt aus wenig bekannt. Die bisher durchgeführten Untersuchungen bedienen sich in erster Linie der Methoden der Metallographie, der thermischen Analyse und der Röntgenstrukturanalyse. Es sind zu dem fraglichen Problem die Arbeiten von B. Rathke [25]), Guillet [26]), Wüst [27]), Ledebur [28]), Jüptner [29]) und Goerens [30]) von Interesse. Alle stellen übereinstimmend fest, daß durch Manganzusatz zum Eisen die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Kohlenstoff steigt. Guillet wies darauf hin, daß im Manganroheisen das Auftreten von Graphit durch Mangan verhindert wird. Wüst insbesondere stellte fest, daß „die Lösungsfähigkeit des Eisens für Kohlenstoff durch Manganzusatz erhöht wird in der Weise, daß bei rasch abkühlenden Schmelzen ein Mangangehalt von 50 % hinreicht, um die Lösungsfähigkeit für Kohlenstoff bis zur Bildung von Karbid $(Fe, Mn)_3C$ zu ermöglichen." Seine Ergebnisse, auf die noch näher einzugehen sein wird, stellt Diagramm 10 dar.

Von anderen Autoren (Arnold und Read [31]), Carnot und Goutal [32]) sind definierte Doppelkarbide: $4Mn_3C \cdot Fe_3C$, $2Mn_3C \cdot Fe_3C$, $Mn_3C \cdot 2Fe_3C$ dargestellt worden. „Ob hier wirkliche Verbindungen oder isomorphe Mischungen vorliegen, kann man nach den vorhandenen Angaben nicht entscheiden." (Miolati) [33]).

Versuchsergebnisse.

Zur näheren Untersuchung des Einflusses, den das Mangan auf die Kohlung des Eisens ausübt, sind in der vorliegenden Untersuchung Mangan-Eisenpräparate im Gewichtsverhältnis (was mit dem Atomverhältnis nahezu übereinstimmt) 1 : 1 bei 800° und 900° C dem isothermen Aufbau mit Methan unterzogen worden. Versuchsergebnisse siehe Figur 6, 7, 8, 9. Die Kurven sind so aufgestellt, daß in Figur 6 und 8 für 800° und 900° C der vom Gesamtbodenkörper aufgenommene Kohlenstoff gerechnet ist, als sei er nur vom Mangan aufgenommen. Dies geschah, um einen Vergleich zu gewinnen mit dem Kohlungsverlauf des reinen Mangans. Der Kohlungsverlauf des reinen Mangans ist deshalb mit in das Diagramm eingezeichnet worden. (Kurve 2). In den beiden anderen Diagrammen (Fig. 7 und 9) ist der Kohlenstoff auf den Gesamtbodenkörper gerechnet, also: $\%\ C = \frac{C \cdot 100}{Mn + Fe + C;}$ dagegen im Diagramm 6 und 8: $\%\ C = \frac{C \cdot 100}{Mn + C.}$

Mangan-Eisen-Kohlenstoff; Temperatur 800° C.

Aus dem 800°-Versuch (Fig. 6) ist folgendes zu ersehen: Der Verlauf der Kurve ist gegenüber der Kohlung des reinen Mangans bis 6 % C kaum nennenswert verschoben. Von 6 % C an beginnt ein Lösungsgebiet, das bis 13,15 % C reicht. Wäre die Kohlung in der Weise verlaufen, daß zuerst Mangan für sich gekohlt wäre und dann Eisen für sich, dann wäre der Kurvenverlauf zuerst der Kurve (II) des reinen Mangans gefolgt und zwar bis zum Punkt A und von dort ab der Kohlung des reinen Eisens (Kurve III)[34]). Die stabile Kohlenstoffaufnahme wäre also beim Schnitt mit der Kohlenstoffkurve (d. h. bei 7,9 % C) beendet gewesen. Demgegenüber zeigt der Versuch, daß die Kohlenstoffaufnahme bis 13,15 % C fortgeschritten ist; d. h. der Gesamtbodenkörper hat, da Eisen-Mangan ungefähr im Verhältnis 1 : 1 vorliegen, ungefähr die Hälfte an Kohlenstoff aufgenommen. Der genaue Wert ergibt sich aus Figur 7 (Kurve I): gleich 6, 7 % C. Der Kohlenstoffgehalt des

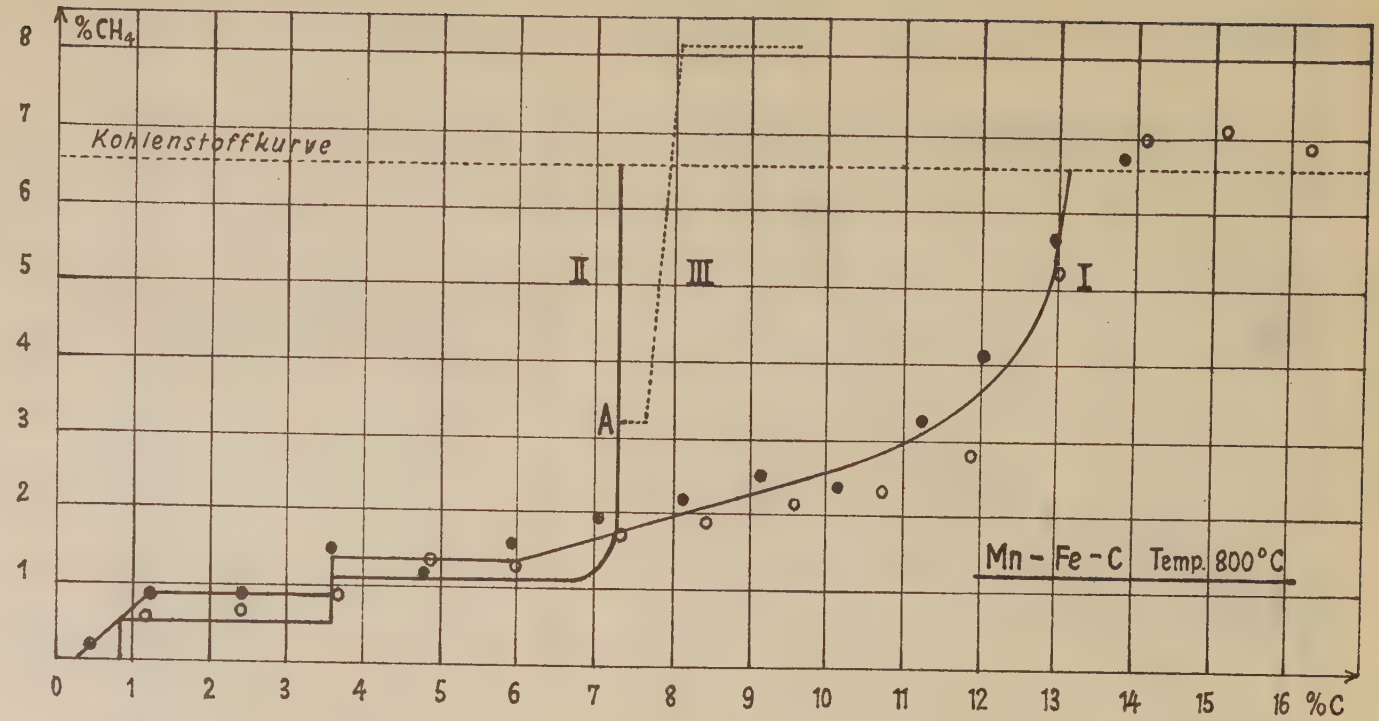
% CH_4
Kohlenstoffkurve
II
III
I
A
Mn - Fe - C Temp. 800°C
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 %C
1 2 3 4 5 6 7 8
o Versuch a
● Versuch b

Fig. 6

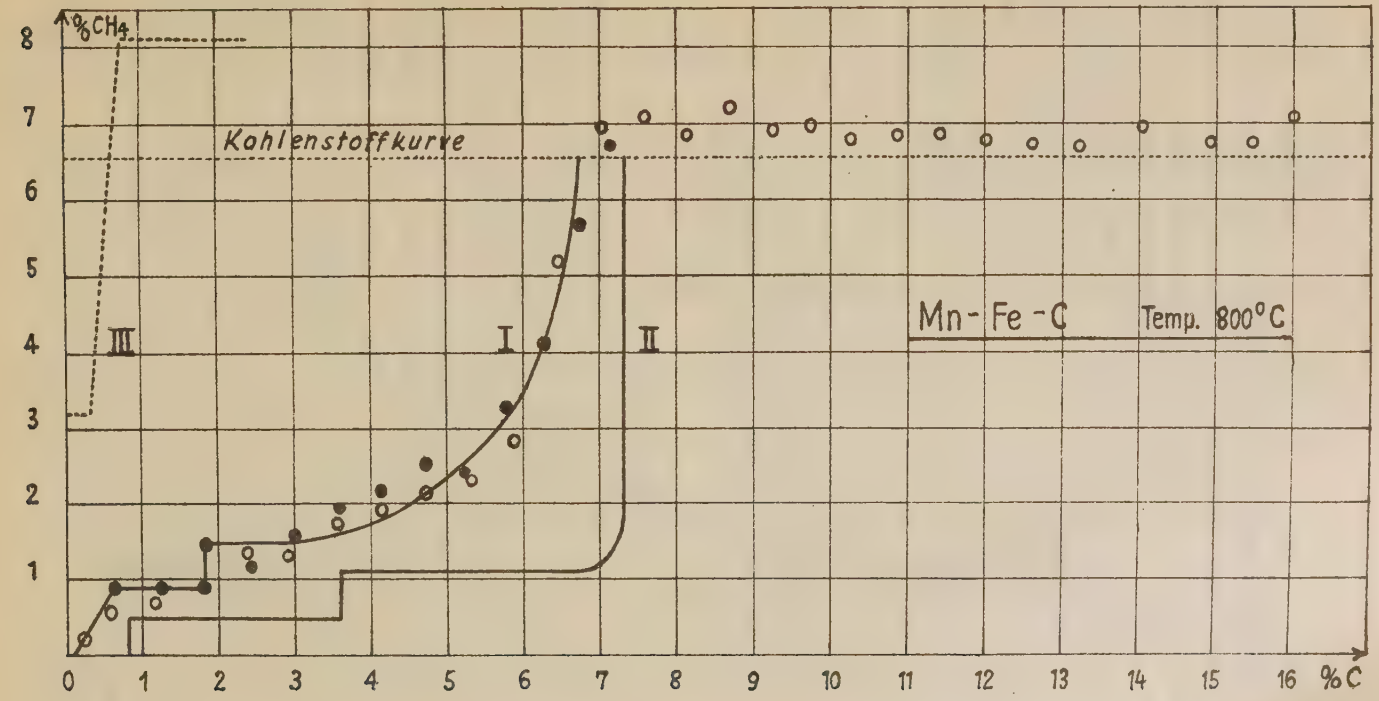

Fig. 7

○ Versuch a ● Versuch b

reinen Fe_3C beträgt 6,72 % C, der des Mn_3C 6,78 % C. Damit ist zum ersten Mal festgestellt, daß das Fe_3C bei Gegenwart einer gleichen Menge Mn_3C vollständig stabilisiert worden ist. Denn wie ein Blick auf Kurve III in Figur 7 zeigt, ist bei 800 ° C normalermeise bei Abwesenheit von Mangan ein gekohltes Eisen, das mehr als 0,62 % C enthält, metastabil, kann also durch Tempern in eine Legierung mit 0,62 % C und graphitischen Kohlenstoff gespalten werden.

Die bisherige Anschauung über die Temperung von Mangan-Eisen-Kohlenstofflegierungen kennzeichnet folgender Satz von Goerens [35]): „Bis zu 2,5 % Mangan wird nach Wüst und Meißner die Zerlegung des Zementits begünstigt, bei höheren Mangangehalten dagegen so stark verzögert, daß unter den gewöhnlichen Abkühlungsverhältnissen der Praxis die Graphitbildung selbst in übereutektischen Schmelzen nicht zustande kommt." Wir sehen nun, daß es sich nicht um eine Verzögerung der Zementitzerlegung handelt, sondern darum, daß diese unmöglich geworden ist. Denn aus dem Diagramm ist zu ersehen, daß aus dem metastabilen Zementit durch die Anwesenheit des Mangans stabiler Zementit geworden ist. Deshalb kann er auch nicht mehr durch Tempern zerlegt werden.

Mangan-Eisen-Kohlenstoff; Temperatur 900° C.

Im großen und ganzen gilt das, was über den 800°-Versuch gesagt worden ist, auch für den 900°-Versuch. Auch hier sehen wir, daß das Mangan eine dem Mn_3C äquivalente Menge Fe_3C stabilisiert hat. Der Kurvenverlauf ist jedoch prinzipiell anders wie beim 800°-Versuch (s. Fig. 8 und 9), was sich ja auch schon daraus ergibt, daß die Kohlung des reinen Mangans bei 900° C gänzlich anders verläuft. Die Kohlungskurve (I) in Figur 9 besteht aus drei scharf voneinander unterschiedenen Stücken: aus zwei zweiphasigen Lösungsgebieten und einer dreiphasigen Horizontalen. Über die Phasen, die im System Mangan-Eisen-Kohlenstoff bei 800° und 900° C auftreten, kann zur Zeit noch nichts Sicheres gesagt werden. Es sei noch bemerkt, daß im 900°-Diagramm die Kohlungs-

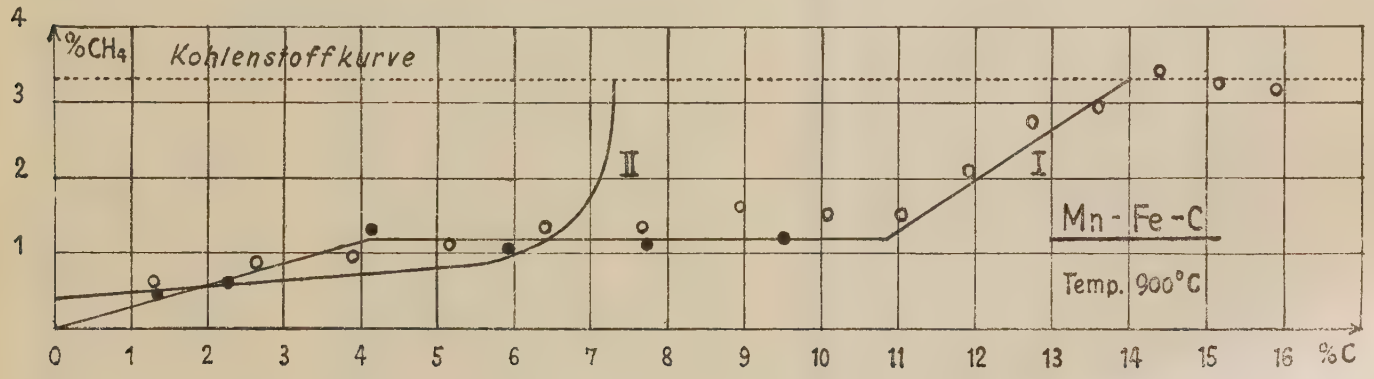

Fig. 8

● Versuch a o Versuch b

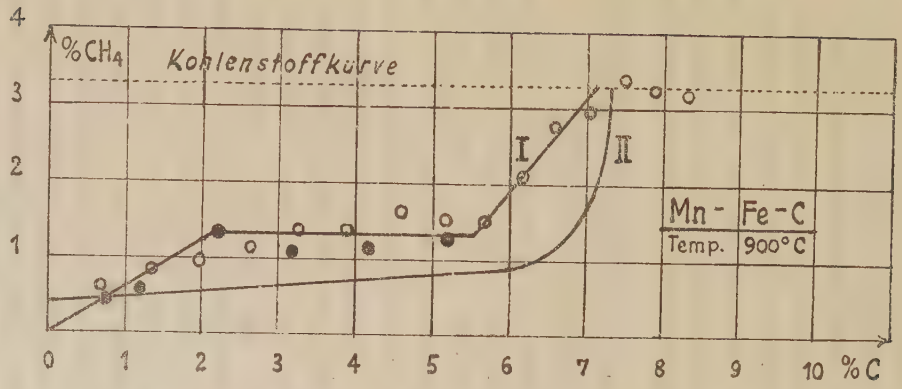

Fig. 9

● Versuch a ○ Versuch b

kurve des reinen Eisens nicht mit zum Vergleich eingezeichnet werden konnte, weil sie nicht bekannt ist. In noch einem Punkte unterscheiden sich der 800° und 900°-Versuch. Das $(Fe,Mn)_3C$ zeigt bei 900° C eine geringe Löslichkeit für Kohlenstoff (Fig. 9) und zwar 7,15—6,75=0,40 % C, während im 800°-Versuch diese Löslichkeit nicht in Erscheinung getreten ist.

Die Frage der Doppelkarbide läßt sich nach dem Vorhergesagten immer nur für eine Temperatur entscheiden. Bei 800° C treten diese offensichtlich nicht auf. Denn wie weiter oben dargelegt worden ist, wird zuerst reines Mangan gekohlt und im Anschluß daran liegt ein Lösungsgebiet vor, an dem eins der fraglichen Doppelkarbide wohl kaum teilnehmen kann. Bei 900° C besteht vielleicht die Möglichkeit des Auftretens solcher Verbindungen.

Folgerungen aus den Versuchsergebnissen der Mangan-Eisen-Kohlung.

Die Kohlungsversuche an Mangan-Eisen-Legierungen zeigen besonders schön, wie der edle oder unedle Charakter eines Metalles durch ein zweites verändert werden kann. Betrachten wir das Eisen als das Metall, dessen Eigenschaften verändert werden sollen, so ist zu sagen: Das im Verhältnis zum Mangan immerhin recht edle Eisen hat eine bedeutend größere Affinität zum Kohlenstoff bekommen dadurch, daß es mit Mangan Mischkristalle gebildet hat, oder auch: Das Kohlungspotential des Eisenkarbids ist erheblich herabgedrückt worden. Besonders bei einem Blick auf Figur 7 erkennt man, daß die gemeinsame Kohlungskurve Eisen-Mangan (I) sich recht nahe an die Kohlungskurve des reinen Mangans (II) anschließt, dagegen sich äußerst weit von der Kohlungskurve des reinen Eisens (III) entfernt hat. Dies ist genau der umgekehrte Fall, wie wir es im System Mangan-Kupfer-Kohlenstoff haben, worüber noch weiter unten berichtet werden soll. Denn während dort das Mangan durch Kupfer so stark veredelt werden konnte, daß es keinen Kohlenstoff mehr aufnahm, ist hier das Eisen durch Mangan verunedelt und zu einer erheblich größeren Kohlenstoffaufnahme gezwungen worden. Man sieht also, daß Kohlungspotentiale durch Zusatz geeigneter Metalle sehr stark variiert werden

können. Diese Tatsache hat eine große Bedeutung für die Kohlehydrierkatalysatoren (z. B. nach Fischer), bei denen es sich um karbidische Zwei- und Mehrstoffkatalysatoren handelt.

Aus den Versuchen am Mangan-Eisen lassen sich Aussagen machen über den Einfluß, den das Mangan auf die Zementierarbeit des Eisens ausübt. Da aus dem Kurvenverlauf festgestellt ist, daß zuerst Mangan für sich bis zum Mn_3C und dann eine dem anwesenden Mangan äquivalente Menge Eisen bis zum stabilen Fe_3C gekohlt wird, und die Zementierbarkeit des restlichen anwesenden Eisens als unverändert anzunehmen ist, kann man aus diesen Tatsachen den Einfluß des Mangans auf die maximale Kohlenstoffaufnahme des Eisens rechnerisch einigermaßen genau festlegen. Legt man nach Wüst [26]) die maximale Kohlenstoffaufnahme des reinen Eisens mit 4,2 % C zugrunde und nimmt an, daß — wie es bei 800° und 900° C gefunden worden ist — auch bei höheren Temperaturen eine dem anwesenden Mangankarbid äquivalente Menge Eisenkarbid stabilisiert wird, so ergibt sich durch Rechnung die Linie I des Diagramms 10. Das Diagramm ist in Analogie zu dem Wüst'schen gerechnet auf % $C = \frac{C \cdot 100}{Fe + Mn + C}$ (zweckmäßiger wäre es, das Diagramm so aufzustellen, daß auf der Abszisse kohlenstoffreier Bodenkörper, also an den Enden 100 % Mangan bezw. 100 % Eisen aufgetragen wären; also Bodenkörper vor der Kohlung). In das Diagramm sind zum Vergleich die Versuchsergebnisse von Wüst eingetragen. Die mit Kreisen markierten Punkte entsprechen den an Kohlenstoff übersättigten Schmelzen, die mit Kreuzchen gekennzeichneten den nicht übersättigten Schmelzen. Die Versuchspunkte der übersättigten Schmelzen stimmen von 30 % Mangangehalt an mit der gerechneten Kurve gut überein, weiterhin stimmen sie überein in einem Bereich zwischen 5 % und 9 % Mangan. Im übrigen liegen sie über der gezeichneten Kurve. Die mit Kreuzchen markierten Punkte (nicht übersättigte Schmelzen) stimmen bis etwa 15 % mit der gerechneten Kurve überein, liegen im übrigen unter der gezeichneten Kurve. Wenn die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung auch nicht als ideal zu bezeichnen ist, so erklärt sie doch die Versuchsergebnisse mit erheblicher Annäherung.

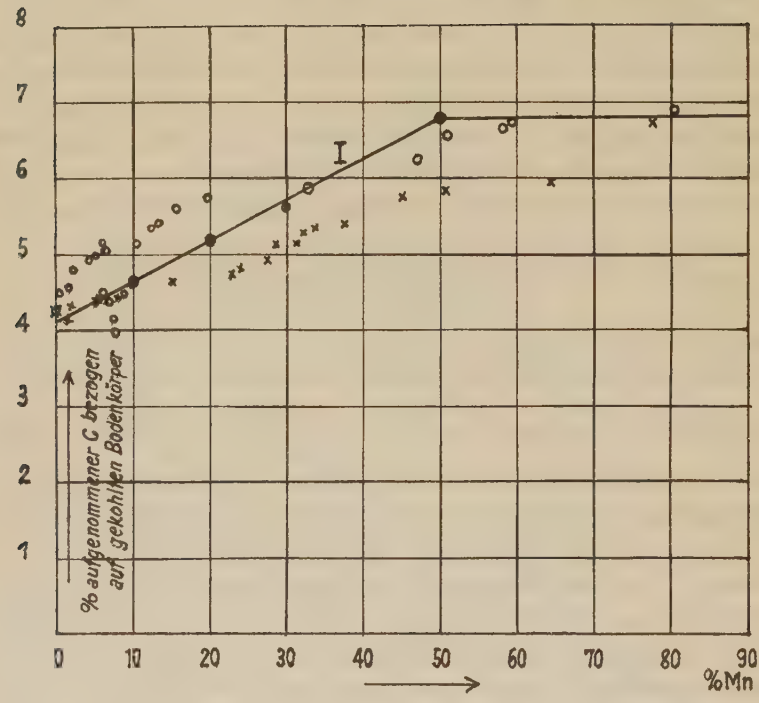

Fig. 10 (o und × Diagramm von Wüst)

III. Das System Mangan-Kupfer-Kohlenstoff.

Temperatur 800° C.

Durch R. Schenck und Mitarbeiter[36]) war der Einfluß geklärt worden, den ein an der chemischen Reaktion unbeteiligter Stoff auf eine Reaktion ausüben kann. Ein solcher Stoff wie z. B. das MgO kann Kohlungsreaktionen dadurch weitgehend zurückdrängen, daß es die Metallatome, die zur Bildung eines Karbides aus mehreren Metallatomen und einem oder mehreren Kohlenstoffatomen nötig sind, von einander räumlich trennt und dadurch — dem Grade der Verdünnung entsprechend — die Karbidbildung unterdrückt. Es erhob sich nun die Frage, ob ein an solcher Kohlungsreaktion unbeteiligtes Metall wie das Kupfer einen ähnlichen Einfluß ausüben könnte. Ein ähnlicher Effekt konnte sich auch ergeben, wenn durch eine starke Legierungsaffinität des Mangans zum Kupfer die Affinität zum Kohlenstoff so stark geschwächt würde, daß eine Karbidbildung mehr oder weniger vollständig ausbliebe. Mit andern Worten, die Bildungswärme einer Manganlegierung bestimmter Zuammensetzung wäre größer, als die Bildungswärme des Mangankarbides. Ein solcher Effekt wurde von Schenck und Meier[37]) am Cu_2O durch die Legierungsbildung mit Edelmetallen festgestellt.

Die Zementierbarkeit von Mangan-Kupfer-Legierungen ist u. W. bisher nicht untersucht worden. Binäre Mangan-Kupfer-Legierungen bis zu 15 % Mangan und bis gelegentlich 30 % Mangan sind als Manganbronzen bekannt. Zum Zwecke der vorgenannten Untersuchungen wurden die Legierungen im Gewichtsverhältnis 1 Mangan und 1 Kupfer, 1 Mangan und 2 Kupfer, 1 Mangan und 5 Kupfer untersucht. (Fig. 11). Es zeigte sich bald der erwartete Einfluß des zugeschlagenen Kupfermetalles. Bei einem Mischungsverhältnis Mangan-Kupfer 1 : 5 war die Kohlenstoffaufnahme nicht mehr größer als 0,3 % C. Das Mischungsverhältnis 1 : 1 zeigt zwar in der stabilen Gesamtkohlenstoffaufnahme nur einen Fehlbetrag von 0,9 % C; d. h. die Gesamtkohlenstoffaufnahme beträgt 6,4 % C. (Alle Kohlenstoffaufnahmen im System Mangan-Kupfer-Kohlenstoff sind nur auf anwesendes Mangan bezogen). Es ist deutlich eine Verschiebung aller Gleichgewichtspunkte gegen das reine Mangan

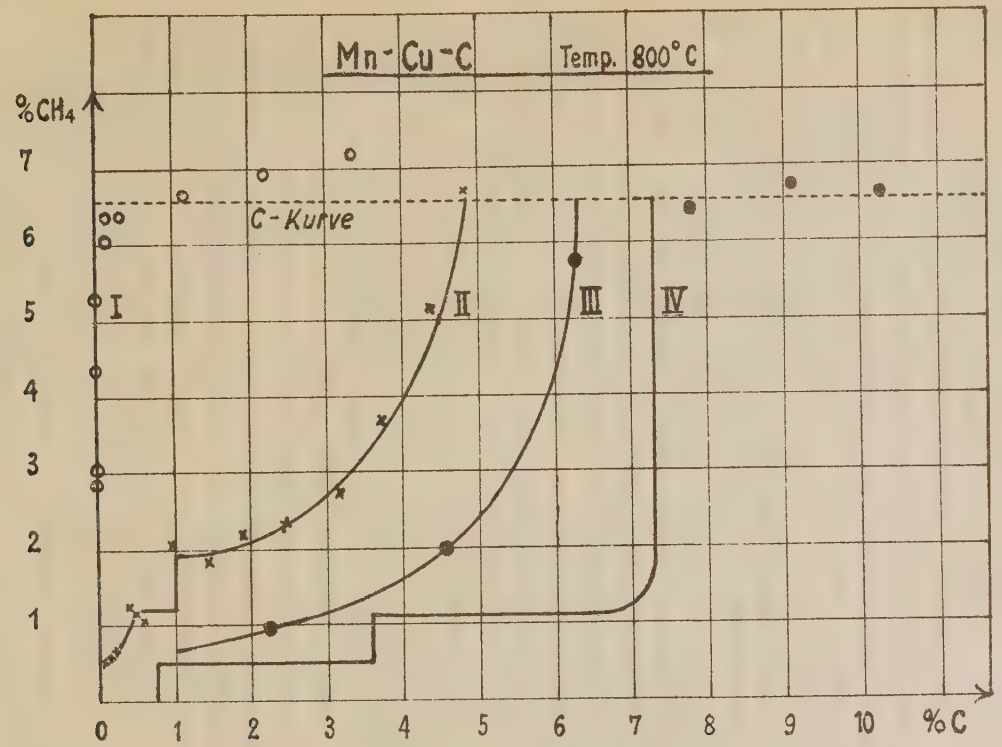

Fig. 11

o Kurve I Mn—Cu 1 : 5
× Kurve II Mn—Cu 1 : 2
● Kurve III Mn—Cu 1 : 1
Kurve IV Mn—C

festzustellen. Die Kurvenpunkte der Kurve III sind miteinander verbunden, obschon die Einzelheiten des Kurvenverlaufs nicht festgelegt worden sind. Genauer sind die Punkte festgelegt beim Mischungsverhältnis 1 : 2. Man sieht noch Andeutungen des normalen Kohlungsverlaufs. In der Hauptsache findet die Kohlung in zwei Lösungsphasen statt. Auch in diesem Versuch sind noch 4,8 % C aufgenommen worden. Dagegen zeigt der nächste Versuch im Verhältnis 1 : 5 keine nennenswerte Kohlenstoffaufnahme mehr.

Es läßt sich also durch Zusatz eines an der Kohlung unbeteiligten Metalles die Kohlung nach Wunsch mehr oder weniger unterdrücken, wobei — grob gesprochen — das Mangan gegenüber dem Kohlenstoff edler wird. Für die Deutung dieser Erscheinung wird man in erster Linie die Affinitätsveränderung des Mangans zum Kohlenstoff verantwortlich machen. Daß aber auch der sterische Hinderungseffekt eine erhebliche Rolle spielt, sieht man aus dem Kurvenverlauf des Versuches 1 : 2. Von 1 % Kohlenstoff an findet die Kohlenstoffaufnahme in Form einer Lösung statt. Man muß wohl annehmen, daß längs dieses Lösungsstückes der Kohlenstoff nicht mehr als definiertes Karbid gebunden ist, sondern im gemeinsamen Mangan-Kupfer-Gitter atomar eingelagert ist. Ob die hier festgestellte Zementierbarkeit von Mangan-Kupfer-Legierungen auf ihre mechanischen Eigenschaften einen günstigen Einfluß ausübt und damit technisches Interesse besitzt, müßte besonders untersucht werden. Zur Orientierung darüber, welche Kohlenstoffmengen von Mangan-Kupferlegierungen maximal aufgenommen werden können, dienen die beiden Kurven im Diagramm 12. In Kurve I sind auf der Ordinatenachse die Kohlenstoffgehalte der Schnittpunkte der entsprechenden Kohlungskurven mit der Kohlenstoffkurve aus Diagramm 11 aufgetragen ($\% C = \frac{C \cdot 100}{Mn + C}$), während in Kurve II der Fig. 12 auf der Ordinatenachse $\% C = \frac{C \cdot 100}{Mn + Cu}$ aufgetragen sind; d. h. die maximale Aufnahmefähigkeit der auf der Abszissenachse dargestellten Legierung für Kohlenstoff. Kurve I stellt also die Abnahme der Zementierbarkeit des reinen Mangans in den jeweiligen Kupferlegierungen dar, während Kurve II die Abnahme der Kohlenstoffsättigung der Legierungen selbst darstellt.

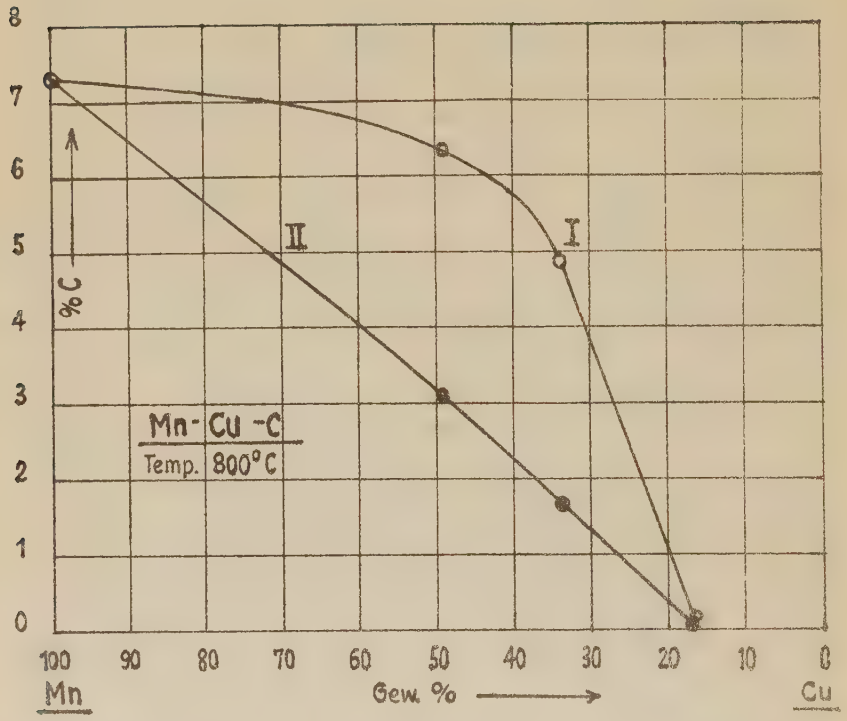

Fig. 12 ○ Kurve I ● Kurve II

Zusammenfassung.

1. Es wurde reines Mangan mit Methan gekohlt bei 700°, 800° und 900° C; es zeigten sich Abweichungen von den Diagrammen von Stadeler und Kido. Das Mangankarbid Mn_3C (andere Karbide traten nicht auf) löst bei 800° und 900° C 0,5 % Kohlenstoff. Höhere Karbide wurden nicht gefunden; jedoch sind sichere Anzeichen für ihre Existenz vorhanden.
2. Es wurden Mangan-Eisen-Legierungen (50 % Mn, 50 % Fe) bei 800° und 900° C zementiert. Dabei wurde festgestellt, daß Mn_3C eine äquivalente Menge Fe_3C stabilisiert. Die Folge davon ist, daß dieses Fe_3C durch Tempern nicht zersetzt werden kann. Bei 900° C zeigt die Eisen-Mangan-Legierung eine über $(Fe, Mn)_3C$ hinausgehende Löslichkeit für Kohlenstoff.
3. Es wurde der Einfluß untersucht, den ein Metall, das bei diesen Temperaturen selbst nicht mit Kohlenstoff reagiert, auf ein zementierbares Metall ausübt. Als nicht reagierendes Metall wurde Kupfer gewählt, als zementierbares Mangan. Es wurde gezeigt, daß sich durch Zusatz von Kupfer zum Mangan die Kohlung vollständig unterdrücken läßt, und ein Diagramm aufgestellt, daß die maximale Kohlenstoffaufnahme von Mangan-Kupfer-Legierungen darstellt.
4. Die Versuche zeigen, wie durch den Zusatz eines edleren Metalles zu einem in Bezug auf Kohlenstoff unedleren das unedlere veredelt (Mangan durch Kupfer) und das edlere verunedelt werden kann (Eisen durch Mangan). Gleichzeitig geht aus den Versuchen hervor, wie die Kohlungspotentiale variiert werden können, was von erheblichem Interesse für die Theorie der karbidischen Zweistoffkatalysatoren ist.

Literatur.

1) S. Hilpert u. J. Paunescu, Ber. 46 (1913) 3479.
2) Brown, Journ. f. prakt. Chem. 17 (1839) 492.
3) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 80 (1872) 909.
4) H. Le Chatelier, Compt. rend. 122 (1896) 80.
Gin u. Leleux, Compt. rend. 126 (1898) 749.
M. Berthelot, Compt. rend. 132 (1901) 281.
L. M. Bullier u. La Société des carbures métalliques. (Ber. 1 (1901) 604).
5) A. Gautier u. L. Hallopeau, Compt. rend. 108 (1889) 806.
6) J. F. Durand, Compt. rend. 177 (1923) 693.
7) H. Moissan, Compt. rend. 122 (1896) 421 und 125 (1897) 839.
H. Moissan, Bull. soc. chim. (3) 15 (1896) 1266.
8) A. Stadeler, Metallurgie 5 (1908) 260; 281.
9) O. Ruff, Ber. 45 (1912) 3139.
O. Ruff u. E. Gersten, Ber. 46 (1913) 400.
E. Gersten, Diss. Danzig 1912.
O. Ruff u. W. Bormann, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 88 (1914) 365.
10) H. Le Chatelier, Compt. rend. 122 (1896) 81.
11) M. Ch. Pavloff, Über die Bildungswärmen chemischer Verbindungen, St. Petersburg 1911; 25.
12) O Ruff u. E. Gersten, Ber. 46 (1913) 400.
E. Gersten, Diss. Danzig 1912; 39, 40.
13) W. A. Roth, Zeitschr. f. angew. Chemie 42 (1929) 983.
14) E. Wedekind, Compt. rend. 143 (1907) 1229.
15) Kiyosi Kido, Science Rep. of the Tôhoku Imp. Univ. (1) 9 (1921) 305.
16) Fr. Fischer u. Bangert, Brennstoffchemie 10 (1929) 261.
17) A. Westgren, Jernkont. Annaler 117 (1933) 510.
18) Einar Öhman, Phys. Chem. (B) 20 (1933) 362.
19) R. Schenck, Kurzen, Wesselkock, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 203 (1931) 161.
Fr. Kurzen, Diss. Münster 1930.
20) R. Schenck u. A. Kortengräber, Zt. f. anorg. u. allg. Chem. 210 (1933) 275.
A. Kortengräber, Diss. Münster 1931; 11.
21) M. Gayler, Metallwirtschaft (II) 9 (1930) 678.
22) M. Gayler, J. Iron St. Inst. 115 (1927) 393.
M. Gayler. Nature 124, (1929) 840.
E. Persson u. E. Öhman, Phys. Chem. (B) 8 (1930) 81 u. Nature 124 (1929) 333.

23) R. Schenck, Kurzen, Wesselkock, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 203 (1931) 160.
24) O. Ruff u. W. Bormann, Zt. f. anorg. u. allg. Chem. 88 (1914) 385.
25) B. Rathke, Liebigs Ann. 260, (1890) 326.
26) L. Guillet, Compt. rend. 13 (1907) und 14 (1908) 74.
L. Guillet, Metallurgie 5 (1908) 199.
27) F. Wüst, Metallurgie 6 (1909) 3.
28) Ledebur, Handb. d. Eisenhüttenkunde 2. Aufl. 270.
29) H. F. v. Jüptner, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge I (1896) 453.
H. F. v. Jüptner, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen (1898) 537.
30) P. Goerens, Metallurgie 6 (1909) 537.
31) Arnold u. Read, Jour. Chem. Soc. 65 (1894) 788.
32) Carnot u. Goutal, Ann. des Mines (9) 18 (1900) 263.
33) Miolati, Handb. d. anorg. Chemie; IV. Bd. 2. Abteilg. 654.
34) R. Schenck, Kurzen, Wesselkock, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 203 (1931) 168 Fig. 1.
35) P. Goerens, Einführg. in die Metallographie V. Aufl. 134.
36) R. Schenck, Kurzen, Wesselkock, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 206 (1932) 273.
37) W. Meier, Diss. Münster 1934.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr. Ing. e. h. R. Schenck möchte ich auch an dieser Stelle für das mir stets entgegengebrachte fördernde Interesse und Wohlwollen meinen ergebensten Dank aussprechen.

Ebenfalls danke ich seinem Assistenten, Herrn Dr. N. G. Schmahl, der mich bei der Ausführung der Arbeit jederzeit bereitwilligst mit Rat und Tat unterstützte, recht herzlich.

Lebenslauf.

Am 21. Juni 1903 wurde ich, Otto Ruëtz, als Sohn des Kaufmanns Felix Ruëtz zu Frankfurt a. M. geboren. Von 1910—1913 besuchte ich die Vorschule des Gymnasiums mit Realgymnasium in Wuppertal-Elberfeld, verblieb auf derselben Schule und war von Untertertia ab in der realgymnasialen Abteilung. Ostern 1923 bestand ich das Abiturientenexamen und besuchte dann die Universitäten in Göttingen, Bonn und Münster i. W., um Naturwissenschaften und Chemie zu studieren. Am 1. März 1932 bestand ich das erste und am 11. Dezember 1933 das zweite Verbandsexamen für Chemiker. Anschließend begann ich mit der vorliegenden Doktorarbeit bei Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck. Meine Lehrer waren in Göttingen: Windaus, Zsigmondy, Tammann, Kötz, Jander, Gudden; in Bonn: Pfeiffer, von Antropoff, Rheinboldt, Jantsch; in Münster: Schenck, Ley, Fricke, Danneel, Langenbeck, Ernst. Ihnen allen schulde ich großen Dank.